

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

«Харківський політехнічний інститут»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до виконання лабораторної роботи
«Електрохімічне полірування срібла»

для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і
«Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та
матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 3 від 06.11.2019 р.

Харків
НТУ «ХПІ»
2020

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи «Електрохімічне полірування срібла» для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і «Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання / Уклад. О. Л. Смірнова, О. І. Пилипенко. – Харків : НТУ «ХП», 2020. – 24 с.

Укладачі О. Л. Смірнова, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»
 О. І. Пилипенко, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХП»

Рецензент Г. Г. Тульський, докт. техн. наук, проф. НТУ «ХП»

Кафедра технічної електрохімії

ВСТУП

У промисловому виробництві для отримання блискучих поверхонь застосовується електрохімічне полірування металів. На даний час електрохімічне полірування набуло широкого поширення, і в деяких областях воно витісняє механічне полірування, завдяки своїй простоті й економічності, наприклад, в областях ювелірного, галантерейного і посудного виробництва. Електрохімічне полірування надає виробу не тільки привабливий декоративний зовнішній вигляд, але і сприяє стійкості проти атмосферної корозії.

У порівнянні з механічним і хімічним поліруванням металевої поверхні електрохімічне полірування має ряд переваг: можливість обробки недоступних для інших способів місць; рівномірне згладжування металу, що зберігає конфігурацію виробів; скорочення втрат дорогоцінного металу, застосування менш концентрованих розчинів та збільшення терміну їх експлуатації. Електрохімічне полірування відбувається у ваннах з електролітом, який має певний склад, при дотриманні певного режиму.

На жаль, електрохімічне полірування срібла має низку істотних недоліків:

- в якості електролітів використовуються розчини ціанідів або розчини концентрованих кислот із добавками шкідливих і токсичних речовин, що призводить до значних витрат на спеціальну вентиляцію та утилізацію відходів;
- складність коригування розчинів і їх регенерації;
- складність використання умов нестаціонарного електролізу (реверс електричного струму, імпульсний електроліз).

Перспективним напрямком для розробки нових розчинів для електрохімічного полірування срібла є використання нетоксичних і неагресивних компонентів, ефективних добавок поверхнево-активних речовин, удосконалення технічних умов проведення процесу. Але це можливо тільки при достатньо повному вивченню кінетики і механізму процесу електрохімічного полірування срібла та шляхів для його оптимізації.

Мета роботи – ознайомлення з процесом електрохімічного полірування срібла; визначення основних технічних характеристик процесу; встановлення необхідних оптимальних умов анодної обробки металу для досягнення ефекту полірованої поверхні.

1. Теоретична частина

1.1. Властивості срібла

Срібло (*Argentum*) Ag, хімічний елемент I групи періодичної системи, атомний номер 47, відноситься до благородних металів.

Срібло – м'який, пластичний метал, добре полірується. Полірована поверхня срібла має найвищі коефіцієнт відбиття світла (до 99 %) і електропровідність серед всіх благородних металів. Питома електропровідність срібла складає $62,5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Срібло має густину $10,49 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ і температуру плавлення $960,5 \text{ }^\circ\text{C}$, високу теплопровідність. Атомна маса срібла – 107,88.

Покриття сріблом широко застосовують у різноманітних галузях промисловості для поліпшення поверхневої електропровідності, максимального зниження перехідного опору в місцях контактів та для надання поверхні оптичних властивостей.

З благородних металів срібло найбільш схильне до реакцій з іншими речовинами. За своєю хімічною активністю воно займає проміжне положення між золотом і міддю.

У переважній більшості своїх сполук срібло має ступінь окиснення (+1). Сполуки з більш високим ступенем окиснення срібла (+2 і +3) порівняно нечисленні і практичного значення не мають.

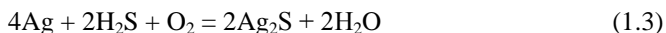
Оксид срібла Ag_2O чорно-коричневого кольору може бути отриманий введенням лугу в розчин, що містить іони Ag^+ . Спочатку утворюється гідроксид, який негайно переходить у оксид:



Хоча оксид срібла – малорозчинна у воді сполука, його водна суспензія має чітко виражену основну реакцію, тому солі срібла у водних розчинах не гідролізуються і дають нейтральну реакцію. При нагріванні до температури 185–190 °C Ag_2O розкладається на елементи.

При нагріванні з сіркою срібло легко утворює сульфід Ag_2S . Ця ж сполука утворюється при дії на срібло газоподібної сірки, що виділяється при термічній дисоціації деяких сульфідів (піриту, піротину, халькопіриту), і при нагріванні металу в контакт з цими сульфідами.

Сульфід срібла Ag_2S – найбільш важкорозчинна сіль цього металу (коефіцієнт розчинності $6,3 \cdot 10^{-50}$). При впливі сірководню поверхня срібла вкривається чорною плівкою Ag_2S . Процес повільно йде вже в звичайних умовах і є причиною поступового потемніння срібних виробів:



З воднем, азотом і вуглецем срібло безпосередньо не взаємодіє. Також срібло взаємодіє з вільним хлором, бромом і йодом з утворенням відповідних галогенідів срібла. Ці процеси повільно перебігають навіть при звичайних температурах і прискорюються в присутності вологи, при нагріванні і під дією світла.

Срібло не витісняє водень із водних розчинів кислот, стійке по відношенню до лугів. Однак, на відміну від золота, воно розчиняється в кислотах, що є досить сильними окиснювачами, наприклад, в азотній і концентрованій сульфатній кислотах.

Легко взаємодіє з царською горілкою і насиченою хлором соляною кислотою, але при цьому воно залишається в нерозчинному залишку внаслідок утворення малорозчинного хлориду AgCl .

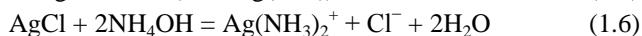
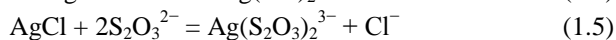
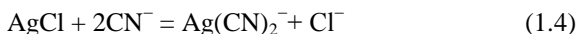
Електронегативними металами (цинком, залізом) хлорид срібла, взятий у вигляді суспензії в розчині розведеної сульфатної кислоти, легко відновлюється до металу.

Усі солі срібла чутливі до світла і легко розпадаються при його впливі з утворенням темної плівки металевого срібла.

Тонко дисперсне срібло в контакт з киснем повітря розчиняється в розведений сульфатній кислоті. Подібно золоту, срібло розчиняється також

у насичених повітрях водних розчинах ціанідів лужних і лужноземельних металів, у розчині тіокарбаміду в присутності солей заліза (III), тощо.

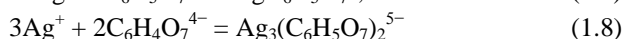
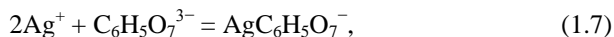
Іони срібла утворюють міцні комплекси з цілим рядом іонів і молекул (CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , Cl^- , NH_3 , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$). Завдяки тому практично нерозчинний у воді AgCl легко розчиняється у водних розчинах ціаніду калію, тіосульфату і сульфіту натрію, аміаку, наприклад:



При додаванні розчину тіокарбаміду ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) до розчину AgNO_3 утворюється осад, який розчиняється при молярному відношенні компонентів, рівному 3:1. Логарифм загальної константи стійкості комплексного іона $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$ дорівнює 13,05.

При еквімолярному відношенні компонентів утворюються нерозчинні сполуки, при надлишку лігандів – комплекси з максимальним числом лігандів, що дорівнює трьом.

Цитрат срібла ($\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) – пластівчастий осад, який утворюється в нейтральних розчинах при додаванні AgNO_3 до розчину цитрату натрію. Він легко розчинний в азотній кислоті та в розчинні аміаку. У розчині відбувається комплексоутворення для іонів срібла згідно з рівняннями



Логарифми констант стійкості цих комплексів відповідно дорівнюють 7,1 та 9,9.

Електродний потенціал срібла дорівнює 0,799 В, а його електрохімічний еквівалент становить 4,025 г/А·год.

Величини стандартних окислювально-відновних потенціалів срібла для переходів $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$, $\text{Ag(III)} \rightarrow \text{Ag(I)}$, $\text{Ag(II)} \rightarrow \text{Ag(I)}$ з участю вищих валентних форм срібла наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Стандартні окислювально-відновні потенціали срібла при температурі 25 °С

Реакція	Потенціал, В
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0,0362
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e} = \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	0,1172
$\text{AgO} + \text{Ag} = \text{Ag}_2\text{O}$	0,262
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{Ag} + \text{OH}^-$	0,3450
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0,57
$\text{AgO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \text{OH}^-$	0,604
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{AgO} + 2\text{OH}^-$	0,74
$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	0,7994
$\text{AgO} + \text{H}^+ + \text{e} = \frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,41
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}^+ + \text{e} = \text{AgO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,57
$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Ag}^+ + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,76
$\text{Ag}^{2+} + \text{e} = \text{Ag}^+$	1,93

1.2. Особливості процесу електрохімічного полірування

Для фінішної обробки поверхні виробів у промисловості широко застосовуються механічні, хімічні та електрохімічні методи полірування. Полірування механічними методами тонкостінних виробів, а також виробів складної форми, проблематично. Полірування хімічними і електрохімічними методами засноване на застосуванні концентрованих багатокомпонентних електролітів на базі агресивних і високотоксичних (сульфатної, ортофосфорної, соляної та ін.) кислот.

Висока токсичність електролітів, корозія технологічного обладнання, шкідливі умови праці для обслуговуючого персоналу вимагають великих витрат на забезпечення екологічної безпеки людей і навколишнього середовища, а також утилізацію відходів.

На даний час електрохімічне полірування застосовується в наступних випадках:

– в якості фінішної операції при обробці виробів із корозійностійких сталей, алюмінієвих і мідних сплавів, срібла, золота і гальванічних

покриттів, для декоративного оздоблення поверхні, підвищення корозійної стійкості, втомної міцності та зниження коефіцієнту тертя;

- для підготовки поверхні деталей перед нанесенням захисно-декоративних гальванічних покриттів;
- для приготування шліфів у металографічних дослідженнях і фольги для електронно-мікроскопічних досліджень.

Широка область застосування електрохімічного полірування обумовлена тим, що при обробці відбувається регламентоване по товщині видалення металу і формування поверхневого шару, вільного від дефектів, властивих механічній обробці. Основні переваги методу електрохімічного полірування аналогічні методу хімічного полірування. Однак електрохімічне полірування має низку істотних недоліків:

- в якості електролітів використовують розчини концентрованих кислот із добавками шкідливих і токсичних речовин, що призводить до значних витрат на спеціальну вентиляцію і знешкодження небезпечних викидів у навколишнє середовище;
- складність коригування розчинів і їх регенерації;
- складність досягнення заданої точності обробки, обумовлена впливом нестабільності ряду факторів (напруги на електродах, температури, складу і ступеню забруднення шламом електроліту);
- відсутність надійних способів очищення електролітів від продуктів розчинення в іонному стані.

Електрохімічне полірування являє собою процес анодного розчинення металу на кордоні розділу «метал-електроліт» при значних густинах зовнішнього анодного струму.

Електрохімічне полірування звичайно проводиться при режимах і в електроліті, що забезпечують на оброблюваній поверхні перебігання конкуруючих процесів анодного розчинення й утворення пасивної плівки, тобто підтримання умов «активність–пасивність», які спостерігаються на початку області *пасивації CD* і на початку області *транспасивного* розчинення металу *EF* (рис. 1.1).

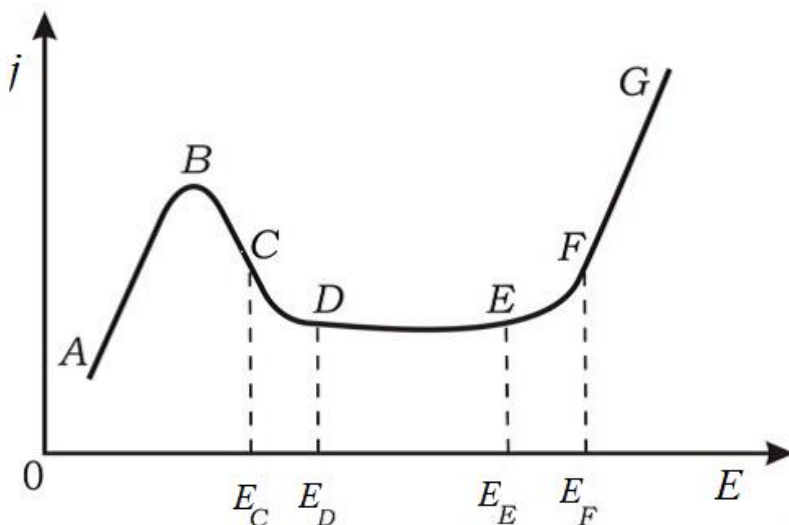


Рисунок 1.1 – Анодна поляризаційна крива:
 j – густина струму, E – анодний потенціал

Велика кількість факторів, що впливають на процес анодного розчинення металу, зумовило різноманітність гіпотез, що пояснюють механізм електрохімічного полірування.

Дифузійні гіпотези засновані на переважаючій ролі в'язкої плівки продуктів розчинення в механізмі згладжування поверхні, згідно з якими поверхня анода при електрохімічному поліруванні покривається тонкою плівкою розчину, насиченого продуктами анодного розчинення. При цьому передбачається, що товщина плівки над виступами нерівностей поверхні менше, ніж в западинах, як і електричний опір розчину електроліту в цих областях.

Це повинно приводити до збільшення густини струму на виступах і до більш інтенсивного їх розчинення. Головним фактором, що впливає на швидкість анодного розчинення, є наявність продуктів, що мають значний електричний опір. Передбачається, що максимальна швидкість дифузії спостерігається на виступах, що призводить до їх згладжування.

Пасивні плівки можливо руйнувати за рахунок їх електрохімічного пробою внаслідок крайньої неоднорідності електричного поля і зміни поверхневого натягу плівок на виступах профілю поверхні, але іноді анодне розчинення металу не в усіх випадках супроводжується утворенням на поверхні оксидної плівки. Можливість розчинення металу обумовлено «осциляторним» механізмом, що забезпечує безперервне чергування окиснювально-відновних реакцій на поверхні металу.

Спочатку на поверхні аноду виділяється атомарний кисень, що окислює виступи поверхні металу. На виступах утворюється оксидна плівка, яка різко знижує силу струму. Утворення плівки починає переважати процес хімічного розчинення плівки, внаслідок якого оголюється металева поверхня. Після цього процес повторюється.

Перераховані вище уявлення про механізм електрохімічного полірування не отримали достатніх експериментальних підтверджень і не відображають характерних особливостей процесу електрохімічного полірування. В'язкий прианодний шар продуктів розчинення відрізняється як за хімічним складом, так і за електричним опором від основної маси електроліту і може досягати значної товщини.

Більшість дослідників згодні з тим, що при електрохімічному поліруванні в'язкий прианодний шар відіграє велику роль у згладжуванні нерівностей профілю поверхні. Однак згладжування нерівностей профілю можна пояснити тільки різницею опорів проходження струму від електроліту до виступів і западин або швидкостей дифузії від цих ділянок профілю поверхні через несуттєві відмінності в розмірах виступів і западин.

Для успішного перебігання процесу електрохімічного полірування необхідно створювати умови, при яких поглиблення на поверхні анода знаходяться в пасивному, а виступи в активному стані й розчиняються. При цьому густина електричного струму повинна бути середньої величини. Передбачається, що потенціал, необхідний для виділення кисню, досягається раніше в западинах профілю. При виділенні кисню на поверхні западин утворюється тонка пасивуюча плівка, що зменшує розчинення металу. На виступах пасивування плівкою відбувається з меншою швидкістю, та відповідно виступи розчиняються швидше.

Порівняно менший ступінь пасивації виступів профілю пояснюється більш інтенсивним розчиненням оксидної плівки внаслідок її більшої недосконалості та переважаючої дифузії іонів металу й електроліту. В умовах електрохімічного полірування підвищення відбиваючої здатності поверхні пов'язане із запобіганням травлення металу за рахунок утворення на його поверхні пасивуючої плівки оксидного типу.

Збільшення блиску пов'язано, перш за все, із запобіганням травлення металу в результаті анодного процесу. Гальмування травильної дії електроліту на метал відбувається в результаті утворення на його поверхні пасивної плівки. Така плівка може виникнути як під впливом взаємодії металу, що розчиняється, з компонентами електроліту, так і в результаті безпосереднього окиснення металу при певних значеннях анодного потенціалу.

Поверхнево-активні речовини, з одного боку, є основою для формування в'язкої плівки шляхом взаємодії з продуктами анодного розчинення, а, з іншого боку, адсорбуються переважно в западинах поверхні і на межах кристалітів. Це призводить до виникнення більшого стрибку потенціалу в западинах при накладанні анодного струму і обумовлює їх більш глибоке пасивування, в результаті створюються сприятливі умови для переважного розчинення виступів поверхні.

Перспективним напрямком для розробки нових електролітів електрохімічного полірування є використання нетоксичних і неагресивних розчинів, добавок поверхнево-активних речовин.

1.3. Електроліти для електрохімічного полірування срібла

Електрохімічне полірування срібла можна здійснювати в ціанідних або безціанідних розчинах. У першому випадку електроліз проходить в умовах періодичної анодної пасивності. При цьому струм і напруга у ванні змінюються в періодично протилежному напрямку. При низькій густині струму срібло анодне розчиняється і утворює комплексні іони. З підвищенням густини струму в прианодному шарі електроліту зменшується вміст іонів ціану і зростає вміст іонів срібла. При певному вмісті продуктів анодного розчинення на поверхні аноду утворюється сольовий шар. Під цим шаром на металі формується тонка оксидна плівка.

Виникнення оксидного шару супроводжується зниженням густини струму і підвищенням напруги. Перемішування електроліту або переривання електроживлення прискорюють розчинення оксидної плівки. Тому процес полірування срібла доцільно вести із застосуванням переривчастого електричного струму.

Склади ціанідних електролітів для полірування срібла, г/л:

- | | | |
|----|-----------------------------|----|
| 1. | Ціанід срібла AgCN | 35 |
| | Ціанід калію KCN | 20 |

Анодна густина струму 3–5 А/дм², температура електроліту 18–25 °С, тривалість полірування 2–5 хв.

- | | | |
|----|-----------------------------------------------------|-----|
| 2. | Ціанід калію KCN | 25 |
| | Тиосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 1–3 |

Полірування відбувається при анодній густині струму 2–10 А/дм², робоча температура електроліту 20–25 °С, тривалість процесу 5–15 хв.

Виріб поміщають в електроліт в якості аноду. Поверхневі виступаючі ділянки виробу розчиняються, і загальна поверхня згладжується і набуває глянець, так як в електроліті поверхня виробу покривається в'язкої плівкою, яка має дуже низьку електропровідність. Ця плівка утворюється з продуктів розчинення виробу і розташовується на поверхні нерівномірно – в поглибленнях вона товща, а на виступах тонша. Це викликає концентрацію силових ліній на виступаючих частинах та їх швидке розчинення.

З безціанідних електролітів, запропонованих для електрохімічного полірування срібла, відомі такі складі електролітів, г/л:

- | | | |
|----|---------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3. | Біфталат калію $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ | 40–60 |
| | Поліетиленполіамін $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n$ | 40–60 |
| | Температура 18–25 °С, анодна густина струму 1–5 А/дм ² . | |
| 4. | Борна кислота H_3BO_3 | 20 г |
| | Аміак NH_4OH (0,88 г/мл) | 8–12 (мл) |
| | Вода | 400 (мл) |

5.	Хлоридна кислота HCl	200 (мл)
	Етиловий спирт C ₂ H ₅ OH	700 (мл)
	Гліцерин C ₃ H ₈ O ₃	10 (мл)
6.	Пірофосфат натрію Na ₄ P ₂ O ₇	150–200
	Нітрит натрію NaNO ₂	5
	Пірогалова кислота C ₆ H ₆ O ₃	10–15
	Аміак 25% - ний	50–150 (мл)

Анодну обробку проводять у режимі реверсу струму при pH = 8,5–9, температурі 40–50 °С, анодній густині струму 5–8 А/дм² протягом 12–36 с.

Показано, що застосування реверсу струму значно підвищує експлуатаційні показники полірування. При цьому відполірована поверхня відрізняється також високою якістю. Цей спосіб у широкому діапазоні густини струму дозволяє відполірувати срібні вироби зі складною конфігурацією з забрудненими поверхнями. Крім того запропонований електроліт має гарну стабільність.

Основними недоліками зазначених електролітів є висока токсичність компонентів розчинів (ціаніди, аміак, хлоридна і пірогалова кислота, поліетиленполіамін), необхідність застосування нестационарного електролізу.

За останній час на кафедрі технічної електрохімії НТУ «ХПІ» були розроблені нові електроліти для полірування срібла:

7.	Роданід калію KCNS	300–400
	Етиленгліколь C ₂ H ₆ O ₂	50–80
	Катапін В	1–2,5

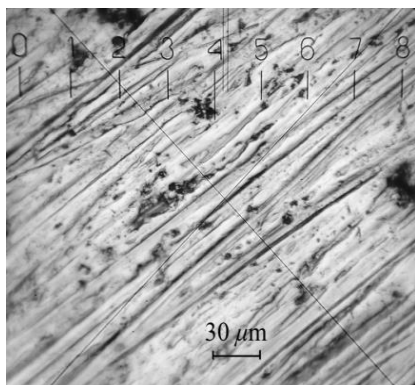
Процес полірування ведуть в імпульсному режимі при густині струму 100–120 А/дм².

8.	Тіокарбамід (тіосечовина) CS(NH ₂) ₂	8–15
	Лимонна кислота C ₆ H ₈ O ₇	10–20
	Етиленгліколь C ₂ H ₆ O ₂	10–20

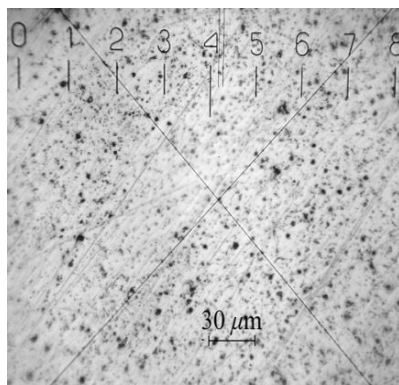
Процес обробки є ефективним у стаціонарному режимі при температурі розчину 18–25 °С й анодній густині струму 0,15–0,2 А/дм².

Введення до складу електролітів етиленгліколю забезпечує збільшення в'язкості розчину, що дозволяє поліпшити якість полірування.

У результаті електрохімічного полірування виробів відбувається згладжування поверхні срібла, зменшення величини її шорсткості до утворення дзеркального блиску.



а



б

Рисунок 1.2 – Морфологія поверхні срібного електрода до полірування (а) і після електрохімічного полірування (б)

Оскільки в результаті електрохімічного полірування в розчині електроліту з часом накопичується срібло, доцільно паралельно з анодним процесом проводити відновлення металу на катоді у вигляді компактного осаду. Тому в якості катодного матеріалу краще використовувати срібло марки Ag 999,9.

Таким чином, практичне застосування для електрохімічного полірування срібла нових і ефективних розчинів електролітів забезпечує високу якість обробки срібної поверхні, мінімальні втрати дорогоцінного металу, простоту реалізації технології, високий ступень енергозбереження та екологічну безпеку процесу.

1.4. Електрохімічне полірування ювелірних виробів

Поверхня ювелірних виробів після електрохімічного полірування набуває яскравого блиску, однак порівняно глибокі риски при цьому не згладжуються. Тому з метою підвищення чистоти обробки на один-два класи електрохімічне полірування слід застосовувати *для деталей із чистотою обробки не менше 8...10-го класів*. На поверхні з більш грубою обробкою, при тій же тривалості електрохімічного полірування, спостерігається лише поява блиску. Для одержання не тільки блискучої, але й якісної полірованої поверхні потрібне проведення якісного попереднього механічного оброблення виробів, наприклад, шліфування.

Для того щоб поверхня ювелірних виробів при проходженні електричного струму перебувала в активному стані на одних ділянках і одночасно в пасивному стані на інших, необхідно, насамперед, підбирати відповідний електроліт. До електролітів для електрохімічного полірування висуваються такі вимоги:

- електроліт повинен забезпечувати утворення на анодах (ювелірних виробках, які поліруються) в'язкої плівки з великим електричним опором; ця плівка повинна затримуватися в поглибленнях і сприяти інтенсивному розчиненню виступів;

- електроліт повинен бути стабільним за своїми властивостями у часі (як у процесі проходження електричного струму, так і в перервах);

- електроліт не повинен проявляти агресивної дії на метал, який полірується, за умовами відсутності струму;

- електроліт повинен мати широкий робочий інтервал густини струму (відношення максимальної густини струму до мінімальної, при якому поверхня виробів виходить полірованою);

- густина струму й напруга не повинні бути надмірно високими.

Промислові установки для електрохімічного полірування ювелірних виробів складаються з таких конструктивних елементів:

- гальванічної ванни ємністю від 2 до 8 л, виготовленої з поліпропілену або вініласту;

– катоду (електроду із зарядом «-»), виготовленого з титану, графіту або нержавіючої сталі; при цьому розмір катоду повинен бути в 2 рази більшим від сумарної поверхні оброблюваних виробів;

– випрямляча з плавним регулюванням напруги в інтервалі 6–20 В (у деяких випадках до 40 В) залежно від завантаження ванни, який працює в імпульсно-постійному й змінному режимах;

– температурного нагрівача, якщо процес полірування проводиться при підвищеній температурі.

Схему установки для електрохімічного полірування ювелірних виробів подано на рисунку 1.2.

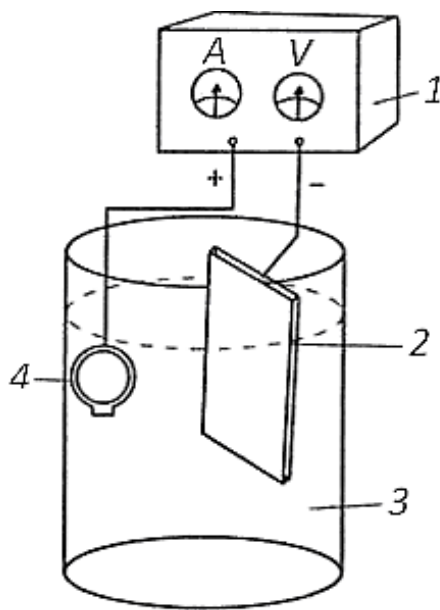


Рисунок 1.2 – Схема установки для електрохімічного полірування ювелірних виробів: 1 – випрямляч; 2 – титанова пластина; 3 – електроліт; 4 – ювелірний виріб

Запитання для самоконтролю:

1. Які властивості має срібло та срібні покриття? Де вони застосовуються?
2. Що являє собою процес полірування металів? Які види полірування металів існують, чим вони різняться між собою?
3. У чому полягають теоретичні основи процесу електрохімічного полірування металів?
4. Які теорії механізму цього процесу існують?
5. З'ясуйте вид класичної анодної поляризаційної залежності для процесу електрохімічного полірування металів (рис. 1.1). Які процеси відбуваються на різних ділянках залежності?
6. Наведіть рівняння електродних реакцій, які відповідають цим характерним ділянкам залежності.
7. У яких режимах здійснюється процес електрохімічного полірування металів? Які технологічні фактори впливають на ефект згладжування рельєфу металу та отримання полірованої поверхні?
8. Які вимоги висуваються до електродів електрохімічного полірування металів?
9. Які електродні полірування срібла існують на практиці? Які компоненти входять до їхнього складу і яку функцію вони виконують?
10. У чому полягають особливості електрохімічного полірування ювелірних виробів? Яка схема установки для цього застосовується?
11. Які вимоги висуваються до поверхні срібних виробів до і після процесу електрохімічного полірування?
12. Чому важливо вирішувати питання ресурсо- та енергозбереження у процесі електрохімічного полірування срібла? Яким чином ці питання можна вирішити в умовах промислового виробництва?

2. Практична частина

2.1. Методика проведення експерименту

Досліди проводять відповідно до завдання, що видається викладачем. Для проведення лабораторної роботи використовується електроліт для електрохімічного полірування срібла **№ 8**.

Приготування електроліту здійснюється таким чином: даний електроліт готується на дистильованій воді при температурі 18–25 °С. Необхідну кількість тіокарбаміду (тіосечовини) і лимонної кислоти окремо розчиняють у воді, розчини зливають разом і в отриману суміш додають етиленгліколь у вигляді водного розчину та ретельно перемішують. Потім об'єм розчину доводять водою до заданого об'єму.

Далі збирають електричну схему для проведення процесу електрохімічного полірування срібла згідно з рисунком 1.2.

Перед проведенням електролізу поверхня срібла повинна бути ретельно очищена від механічних забруднень, жирових і оксидних плівок.

Підготовку поверхні зразків перед електрохімічним поліруванням проводимо за наступною методикою. Спочатку електроди зі срібла хімічно знежирюють у розчині соди, а потім промивають у холодній проточній воді та витримують у розчині для активації поверхні, який містить 100 г/дм³ сульфатної кислоти, протягом 5 хвилин. Потім електроди послідовно промивають у холодній проточній і дистильованій воді та сушать за допомогою фільтрувального паперу.

Якщо підготовлений зразок підлягає зважуванню (для визначення виходу за струмом), то після активації та промивання холодною водою поверхня зразку повинна бути швидко висušена (щоб уникнути окиснення).

За обраною густиною струму і площею робочої поверхні анода розраховують силу електричного струму I (А):

$$I = j_a \cdot S_a, \quad (2.1)$$

де j_a – анодна густина струму, А·дм⁻²; S_a – площа поверхні анода, дм².

Втрата ваги на срібному аноді визначається гравіметричним способом – шляхом зважування його у висушеному стані на електронних вагах до і після проведення дослідів.

Анодний вихід за струмом BC_a (%) розраховують за формулою:

$$BC_a = (\Delta m / (K_{Ag} \cdot I \cdot \tau)) \cdot 100, \quad (2.2)$$

де Δm – маса металу, що розчинилася на аноді, г; K_{Ag} – електрохімічний еквівалент срібла, $г \cdot (А \cdot год)^{-1}$; I – сила електричного струму, А; τ – тривалість електролізу, год.

Середню товщину шару срібла $\delta_{сер}$ (мкм), що розчинився при поліруванні, розраховують за формулою:

$$\delta_{сер} = (\Delta m / (\rho_{Ag} \cdot S)) \cdot 10^4, \quad (2.3)$$

де ρ_{Ag} – густина срібла, $г \cdot см^{-3}$; S – поверхня анода, $см^2$.

Швидкість розчинення ν (мкм \cdot хв $^{-1}$) розраховують за формулою:

$$\nu = \delta_{сер} / \tau, \quad (2.4)$$

де $\delta_{сер}$ – середня товщина шару срібла, мкм; τ – тривалість електролізу, хв.

Питомі втрати $\Delta m_{пит}$ при анодному розчиненні (поліруванні) металу визначають за формулою, $мг / (дм^2 \cdot хв)$:

$$\Delta m_{пит} = m / (S \cdot \tau), \quad (2.5)$$

де m – маса фактично розчиненого металу, мг; S – робоча поверхня електроду, $дм^2$; τ – час проведення електролізу, хв.

Якість полірованої срібної поверхні оцінюють візуально або за допомогою електронного мікроскопу і стандартної фотокамери.

2.2. Завдання до виконання експерименту

Визначити геометричні розміри робочої поверхні зразка та розрахувати площу його робочої поверхні та задану силу електричного струму.

Провести попередню підготовку срібного зразка за вказаною методикою та визначити його вагу до проведення електролізу.

Провести обробку попередньо підготовленого зразка з приготовленого електроліту для електрохімічного полірування срібла **№ 8**. Рекомендовані параметри процесу: анодна густина струму – $0,18 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$. Напруга – 10 В. Час обробки – 10 хв.

Ретельно промити і висушити зразок, визначити його вагу після проведення електролізу.

2.3. Результати експерименту та висновки

Оцінити якість полірованої поверхні. Розрахувати необхідні технологічні показники процесу. Дані звести у таблицю 2.1.

Таблиця 1.2 – Показники електрохімічного полірування срібла

j_a , $\text{А} \cdot \text{дм}^{-2}$	S_a , дм^2	I , А	τ , год	Δm , г	BC_a , %	$\delta_{\text{сер.}}$, мкм	v , $\text{мкм} \cdot \text{хв}^{-1}$	$\Delta m_{\text{пит.}}$, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-2} \cdot \text{хв}^{-1}$

Дати пояснення отриманим результатам на підставі наданого теоретичного матеріалу. Зробити висновки стосовно значень технологічних показників роботи розчину електрохімічного полірування срібла та його ефективності.

2.4. Необхідні прилади й реактиви

- Джерело електроживлення постійного струму Б5-50;
- Міліамперметр, вольтметр;
- Електролізер місткістю $0,2 \text{ дм}^3$;

- Робочий електрод (анод) зі срібла марки Ср 999,9;
- Допоміжний електрод (катод) зі срібла марки Ср 999,9;
- Розчин для хімічного знежирення електродів;
- Розчин для хімічної активації електродів;
- Вода дистильована для промивки електродів;
- Електроліт для електрохімічного полірування срібла;
- Хімічні стакани об'ємом 0,1–0,2 дм³;
- Ваги електронні CERTUS BALANCE CBA;
- Фільтрувальний папір.

2.5. Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи

Звіт до лабораторної роботи повинен містити:

- 1) назву роботи;
- 2) мету роботи;
- 3) основні теоретичні положення;
- 4) коротке викладення суті завдання з описом методики його виконання і схемою установки;
- 5) викладення результатів досліду та основних спостережень, отриманих при його проведенні;
- 6) висновок.

Звіт повинен бути оформлений на аркушах паперу формату А4 або аркушах зошита в клітинку відповідно до СТВУЗ-ХПИ-3.01-2010 «Текстовые документы в сфере учебного процесса. Общие требования к выполнению».

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Малышев В. М. Серебро / В. М. Малышев, Д. В. Румянцев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Металлургия, 1987. – 320 с.
2. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1981. – 488 с.
3. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія / Л. І. Антропов / Пер. з рос. В. П. Ріжко: Підручник. – Київ : Либідь, 1993. – 544 с.
4. Халилов И. Х. Гальванотехника для ювелиров: практ. пособие / И. Х. Халилов. – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2003. – 60 с.
5. Патент Республики Казахстан KZ A4 19929, МПК C 25 F 3/16, 2008.
6. Патент України UA № 129835 U, МПК C25F 3/16, C25F 3/18, 2018.
7. Патент України UA № 138391 U, МПК C25F 3/16, C25F 3/22, 2019.
8. Бреполь Э. Теория и практика ювелирного дела / Э. Бреполь. – М. : Книга по требованию, 2013. – 384 с.

ЗМІСТ

Вступ	3
1. Теоретична частина	4
1.1. Властивості срібла	4
1.2. Особливості процесу електрохімічного полірування	7
1.3. Електроліти для електрохімічного полірування срібла	11
1.4. Електрохімічне полірування ювелірних виробів	15
Запитання для самоконтролю	17
2. Практична частина	18
2.1. Методика проведення експерименту	18
2.2. Завдання до виконання експерименту	20
2.3. Результати експерименту та висновки	20
2.4. Необхідні прилади й реактиви	20
2.5. Порядок оформлення звіту до лабораторної роботи	21
Список літератури	22

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторної роботи
«Електрохімічне полірування срібла»
для студентів спеціалізацій «Технічна електрохімія» і
«Хімічна технологія рідкісних розсіяних елементів та
матеріалів на їх основі» денної та заочної форм навчання

Укладач СМІРНОВА Ольга Леонідівна
 ПИЛИПЕНКО Олексій Іванович

Роботу до видання рекомендував проф. Пітак Я. М.

Відповідальний за випуск проф. Тульский Г. Г.

План 2019 р., поз. 97

Підп. до друку 10.06.2020. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний. Друк –
ризографія. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. 1,1. Наклад 50
прим. Зам. № __. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХП». 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Видавничий центр «МОДЕЛІСТ».
(ФО-П Миронов М.В., свідоцтво про державну реєстрацію ВО4 № 022953)
м. Харків, вул. Мистецтв, 3, літер Б-1
тел.: (057) 717-03-54, www.modelist.in.ua